ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1893-1894 — Nº 4

LE XYLOSE

OU

SUCRE DE BOIS



THÈSE

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le Mardi 10 Avril 1894

PAR

Gabriel-Emile BERTRAND

NÉ A PARIS, LE 17 MAI 1867

PRÉPARATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE

JURY
MM. JUNGFLEISCH, Président.
MOISSAN, Professeur.
BÉHAL, Agrégé,

PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE
4, Rue Antoine-Dubois, 4

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

nnée 1893-1894 *N° 4*

LE XYLOSE

OU

SUCRE DE BOIS



THÈSE

POUR L'OBTENTION DU

IPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le Mardi 10 Avril 1894

PAR

Gabriel-Emile BERTRAND

NÉ A PARIS, LE 17 MAI 1867

PRÉPARATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE

JURY { MM. JUNGFLEISCH, Président.
MOISSAN, Professeur.
BÉHAL, Agrégé,

PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE
4, Rue Antoine-Dubois, 4

1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE I   RMACIE

DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
F. MADOULÉ; Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I......	Zoologie.
PLANCHON, ✻, ✪ I...........	Matière médicale.
RICHE, O ✻, ✪ I..............	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I........	Chimie organique.
LE ROUX, ✻, ✪ I.............	Physique.
BOURGOIN, O ✻, ✪ I .... / BOURQUELOT, ✪, A, *agrégé, chargé de cours*..........	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT, ✪ I...........	Hydrologie et minéralogie.
MARCHAND, ✪ I..............	Cryptogamie.
PRUNIER, ✪ I.................	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, ✻, ✪ I.................	Toxicologie.
GUIGNARD, ✪ I........... ...	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I. *agrégé*.....................	Chimie analytique. *(Cours complémentaire).*

Directeur et professeur honoraires : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
Professeur honoraire: M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ I.
VILLIERS-MORIAMÉ, ✪ I.
LEIDIÉ, ✪ A.
GAUTIER.

MM. BOUVIER, ✪ A.
BOURQUELOT, ✪ A.
BÉHAL.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. OUVRARD, ✪ A.........	Chimie générale.
LEXTREIT, ✪ A........	Chimie analytique.
RADAIS.................	Micrographie.
QUESNEVILLE, ✪ A...	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, ✪ A.

A Monsieur A. ARNAUD

Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle

Hommage reconnaissant
G. BERTRAND.



INTRODUCTION

L'histoire du xylose trouve son origine dans l'étude de la composition chimique des tissus végétaux.

Jusqu'en 1838, on admettait avec Fourcroy, que le bois était formé par un principe immédiat spécial : le *ligneux*. Payen, le premier, porta une atteinte sérieuse à cette manière de voir, en démontrant que le bois contient, à côté de la cellulose fondamentale, une série de corps qu'il désigna, en bloc, sous le nom de *matières incrustantes*. Malheureusement, les résultats qu'il obtint, basés sur l'action de la potasse fondante sur la sciure de bois, ne pouvaient compter comme bien précis. Partant de cette idée, Poumarède et Figuier (1)* opérèrent à froid, avec une solution aqueuse de soude à 40 °/₀. Ils observèrent, dans ces conditions, que le bois cédait à la liqueur alcaline une sorte de gomme, de même composition centésimale que la cellulose, et probablement analogue à la pectine de Braconnot.

Un peu plus tard, en 1879, Th. Thomsen (2), reprenant les expériences des chimistes français, remarqua que cette gomme de bois (*Holzgummi*) se transformait, par ébullition avec les acides dilués, en

* Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'index bibliographique qui est à la fin de cette thèse.

un sucre réducteur et infermentescible. Koch (3) prépara ce nouveau sucre à l'état de pureté et l'appela *sucre de bois*, pour en rappeler l'origine. Dans son mémoire, publié en 1886, il en donne, avec le mode de préparation, l'analyse et quelques propriétés (point de fusion, forme cristalline, pouvoirs rotatoire et réducteur, infermentescibilité, osazone) et conclue pour ce corps, qu'il rapproche de l'arabinose, à la formule $C^6H^{12}O^6$; on ne connaissait alors que des glucoses de cette composition.

C'est en se basant sur les observations de Koch, que Wheeler et Tollens soupçonnèrent au sucre de bois, ou *xylose*, une parenté étroite avec l'arabinose $C^5H^{10}O^5$, dont Kiliani venait de fixer la véritable nature. Ils en déterminèrent le poids moléculaire par la méthode de Raoult, analysèrent son osazone, et purent se convaincre que le xylose devait vraiment se représenter par la formule $C^5H^{10}O^5$, vérifiée par la formation du furfurol et de l'acide trioxyglutarique.

A partir de cette époque un grand nombre de recherches ont été publiées sur le xylose; sans distinguer si elles me sont personnelles ou non, elles seront rapportées à leur place respective dans le cours de cette thèse et groupées, à la fin, dans un index bibliographique. J'y ai ajouté, comme complément, un grand nombre d'observations inédites, la préparation de nouveaux composés (xylose tétracétique, xyloshydrazone, etc.), et la détermination cristallographique que M. Wyrouboff a eu la bonté de faire à mon intention.

Avant d'aborder l'étude proprement dite du xylose, je consacrerai quelques pages à la gomme de bois,

dont la connaissance est étroitement liée à celle du sucre qu'elle engendre. Je donnerai ensuite la préparation du xylose, la description de ses propriétés physiques et chimiques, sa constitution et sa structure moléculaire, puis ses méthodes de recherche et de dosage. Un appendice sur la physiologie encore mal connue du xylose terminera l'exposé aussi complet que possible de tout ce qui a été publié sur ce corps intéressant.

C'est grâce aux moyens généreusement mis à ma disposition par Monsieur le Professeur Arnaud, dans son laboratoire du Muséum, que j'ai fait toutes mes recherches sur le xylose. Qu'il me permette de lui dédier cette thèse comme un faible hommage de reconnaissance de son dévoué préparateur.

G. Bertrand.

CHAPITRE I

La Gomme de bois et la Xylane

On a déjà vu que la gomme de bois avait été découverte par Poumarède et Figuier (1846). Ces chimistes faisaient macérer de la sciure de tremble ou de hêtre, lavée à l'eau bouillante, avec une forte lessive de soude. Après vingt-quatre heures de contact, le liquide, étendu et décanté, était saturé par l'acide chlorhydrique, et la gomme, insoluble dans une solution de chlorure de sodium, se précipitait aussitôt ; elle était lavée à l'alcool faible et à l'éther, redissoute dans la soude, précipitée de nouveau, et ainsi de suite deux ou trois fois.

En 1879, Th. Thomsen (2) modifia très avantageusement ce procédé. Sans entrer dans le détail des essais systématiques qu'il a tentés, je dirai qu'il est l'auteur de la méthode encore mise en usage pour extraire la gomme de bois et reproduite sans modification sensible par Koch (3), Wheeler et Tollens (9), etc.

Voici en quoi consiste cette méthode :

La substance choisie, sciure de bois, paille hachée ou autre, est d'abord débarrassée de ses matières colorantes, par une double macération dans l'ammoniaque à 2 %, puis lavée à l'eau pour enlever l'alcali, pressée et mise en contact durant 48 heures, avec une lessive de soude à 5 % ; on agite souvent, en vue de favoriser la dissolution de la gomme. La liqueur jaune, séparée par compression, est filtrée après dépôt préalable et additionnée d'alcool à 95 %, tant qu'il se fait un précipité (environ un volume

et demi). On recueille le gummate alcalin sur une toile, on le lave à l'alcool, puis on le délaye dans ce liquide contenant une quantité suffisante d'acide acétique pour rendre le mélange nettement acide (*) : la gomme est mise en liberté avec production d'acétate de sodium ; elle se contracte mieux dans l'alcool que sa combinaison sodée et, comme elle n'en a pas la déliquescence, on peut la laver aisément. Quand ce dernier résultat est atteint, on fait digérer la gomme avec de l'alcool aussi fort que possible, pour la déshydrater, puis avec de l'éther. Il faut maintenant la dessécher aussi vite que possible, dans le vide sec, pour l'obtenir en flocons à peu près blancs, car, si on opère par simple dessiccation à l'air, elle s'agglutine presque toujours en fragments cornés et brunâtres.

D'après les observations des auteurs et les miennes, la gomme de bois ainsi préparée est une substance amorphe, inodore et insipide, complètement anhydre à partir de 125° ; elle se gonfle à peine dans l'eau froide mais s'y dissout, à l'ébullition, en donnant une solution claire qui se trouble par refroidissement ; toutefois ce trouble doit être dû à des impuretés, car j'ai obtenu, par une lente filtration au papier, une solution de gomme de bois parfaitement limpide (la filtration à la bougie de porcelaine ne laisse passer que de l'eau).

La solution de gomme de bois a une réaction faiblement acide ; l'acétate neutre de plomb ne la précipite pas, tandis que l'acétate basique y produit aussitôt de gros flocons blancs ; elle n'est colorée par l'iode que lorsqu'elle contient une trace d'amidon ; enfin, elle est fortement lévogyre, du moins en présence de la soude qu'on est obligé d'y mettre pour éclaircir la liqueur et rendre l'observation

(*) Les auteurs indiquent l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, mais le sulfate et le chlorure de sodium étant peu solubles dans l'alcool rendent le lavage difficile.

possible. Calculé pour la gomme exempte de cendres, $[\alpha]_D$ varie, suivant l'origine du produit et les conditions de l'expérience, de — 60° à — 96°.

Attaquée par le liquide macératoire de Schulze et dissoute par le réactif de Schweitzer, la gomme de bois possède comme propriété caractéristique celle de se transformer en xylose par hydrolyse. Th. Thomsen a vu d'abord, qu'en faisant bouillir la gomme de bois avec les acides dilués, on obtenait un sirop réducteur et infermentescible, mais il n'isola pas le corps ainsi produit. Ce fut Koch (3) qui y parvint et lui donna le nom de *sucre de bois* qui fut changé, plus tard, en celui de *xylose*, par Wheeler et Tollens.

Cette réaction est, au point de vue chimique, le résultat le plus important qui ait été obtenu dans l'étude de la gomme de bois, car elle détermine la nature exacte de cette substance et permet de dire qu'elle est au xylose ce que l'amidon, ou peut-être mieux la lichénine, est au glucose ordinaire. On verra plus loin que le sucre de bois doit être représenté par la formule $C^5 H^{10} O^5$; par suite on devra écrire la gomme de bois ou *xylane* (*) $(C^{10} H^{18} O^9)^n$, dans laquelle la valeur de *n* est encore inconnue.

Exactement, on n'a pas encore préparé la xylane à l'état de pureté ; la gomme, extraite par la méthode indiquée plus haut, contient souvent, à côté des matières minérales (0,2 à 0,4 °/₀) et azotées (environ 1,5 °/₀), un peu d'amidon, de la galactane, et peut-être de l'arabane ; aussi, l'analyse élémentaire et l'examen polarimétrique donnent-ils des nombres différents pour des échantillons d'origines variées.

La *xylane* est extrêmement répandue dans le règne végétal. Sa présence a été démontrée d'une façon approchée (par simple extraction sous forme de gomme), ou

(*) Par analogie avec les noms de galactane, arabane, etc.

absolue (avec transformation en xylose) dans des organes appartenant aux plantes les plus diverses. En résumant les recherches faites à ce sujet par Poumarède et Figuier (1), Thomsen (2), F. Koch (3), Wheeler et Tollens (5) (9) (10) (16) (36), Hébert (13) (45), Stone et Lotz (24), et moi-même (40) (41), on peut dire que la *xylane fait partie du tissu lignifié de toutes les plantes angiospermes*, que ce tissu appartienne à la tige, aux feuilles ou aux fruits. Avec les gymnospermes, le bois ne cède à la lessive de soude que des traces de gomme, que j'ai reconnue comme un mélange de galactane et de xylane ; j'y ai trouvé, par contre, une quantité importante de *mannocellulose* (41) (*). La xylane se rencontre aussi en dehors des tissus lignifiés : les graines de capucine, de balsamine et de pivoine (Winterstein) (39) (51), le mucilage des semences de coings (Schulze et Tollens) (37) et de *Plantago Psyllium* (Bauer) (4), donnent du xylose par hydrolyse. J'ai vérifié l'exactitude de ce fait pour le mucilage de *Plantago*. Enfin, Voswinkel (30) aurait rencontré la xylane chez sept espèces de champignons hyménomycètes.

(*) J'ai opéré sur 11 espèces : *Pinus sylvestris* L., *Pin. maritima* Lam., *Abies pectinata* D. C., *Abies excelsa* D. C., *Sequoia gigantea*, *Thuia orientalis*, *Podocarpus sinensis*, *Taxus baccata* L., *Ephedra distachya* L., *Gnetum Thoa* et *Cycas siamensis* ; seul *Gnetum Thoa* ne m'a pas fourni de mannose.

CHAPITRE II

Préparation du xylose

On n'a d'abord obtenu le xylose qu'en petites quantités, par l'hydrolyse de la xylane.

D'après Koch (3), on chauffe six heures, au réfrigérant ascendant, cinq grammes de gomme de bois avec un demi-litre d'eau et dix grammes d'acide sulfurique. La liqueur, neutralisée par le carbonate de baryum et décolorée au noir animal, est amenée à l'état de sirop, et celui-ci repris par l'alcool bouillant, pour séparer un produit insoluble analogue à la dextrine. Dans la plupart des cas, la solution alcoolique, évaporée à consistance sirupeuse et abandonnée dans un endroit frais, se transforme partiellement en cristaux,

Wheeler et Tollens (9) ont à peine modifié ce procédé : ils chauffent 11 à 12 heures au bain-marie, un mélange de 50 grammes de gomme de bois, 400 centimètres cubes d'eau et 20 grammes d'acide sulfurique ; ce dernier est ensuite neutralisé par la craie. On obtient de la sorte environ 26 parties et demie de xylose pour 100 parties de gomme de hêtre, mais il faut reconnaître, avec les auteurs, que la préparation du xylose, à l'aide de la gomme de bois, « demande beaucoup de travail et de temps ; » elle n'est guère pratique pour de grandes quantités, comme en exige une étude approfondie, à cause du volume d'alcool à mettre en œuvre et des graves inconvénients qu'offre le maniement prolongé des liqueurs alcalines.

J'ai pensé, qu'en raison de la forte proportion de xylane qui existe dans quelques tissus végétaux, on pourrait, par

hydrolyse directe, obtenir un rendement rémunérateur (21). C'est effectivement ce qui arrive avec les tissus lignifiés de tous les végétaux angiospermes que j'ai essayés (40), pourvu qu'on les débarrasse, au préalable, des produits solubles dans l'eau. Le bois des gymnospermes donne pratiquement du mannose, mais ne peut servir à préparer le xylose (41).

Je recommande l'emploi des pailles de graminées (froment, avoine, etc.) l'alfa, la sciure de chêne, de hêtre, etc., les noyaux d'abricots privés de leurs amandes, en faisant remarquer, qu'en raison de leur volume, les pailles sont moins commodes que les sciures et surtout que les noyaux.

Comme règle générale, il faut se souvenir, en préparant le xylose, que ce sucre est très altérable, surtout quand l'acide se concentre et que la température s'élève. On se contentera donc d'acide sulfurique à 2 ou 3 pour cent, bien qu'on puisse aller jusqu'à 5, sans nuire beaucoup au rendement. Il est mauvais de dépasser 100° en chauffant sous pression. Quant au temps, variable avec la concentration de l'acide, la nature et l'état de division de la substance, il doit être essayé dans chaque cas, si l'on veut obtenir le rendement maximum; avec la paille hachée, ou la sciure et de l'acide à 2 °/₀, toute la xylane est dissoute après une heure et demie à deux heures d'ébullition et presque saccharifiée après un temps triple ; avec des noyaux d'abricots, grossièrement pulvérisés, j'ai eu un bon rendement, en faisant bouillir six heures avec de l'acide à 4 °/₀.

En résumé, voici comment on opère : la matière bien divisée est mise en macération pendant quelques heures avec de l'eau tiède ; on presse pour enlever le liquide coloré, et, après deux ou trois traitements semblables, on chauffe le résidu avec de l'acide sulfurique à 2 °/₀, en maintenant l'ébullition cinq à six heures. J'opérais primitivement cette cuisson dans un bain-marie d'alambic

couvert ; je me sers maintenant d'un seau en cuivre doublé de plomb, d'une contenance de 40 litres et placé dans un autoclave ; l'intervalle est rempli par de l'eau. La liqueur acide, jaune pâle, est extraite à l'aide d'une presse, saturée par la craie (blanc de Meudon) et jetée sur une toile; on exprime fortement le précipité. La solution devenue légèrement alcaline est neutralisée par quelques gouttes d'acide sulfurique et amenée à consistance de sirop, soit par évaporation au bain-marie, dans des capsules à large surface, soit beaucoup mieux par distillation dans le vide ; mais, comme en opérant de cette dernière façon le liquide mousse beaucoup, il faut lui ajouter un peu d'huile ou de vaseline liquide qui ne gêne en rien le reste des manipulations. Le sirop encore chaud est repris par l'alcool à 90-95 °/₀ qu'on verse par petites portions, en agitant bien chaque fois. Quand une nouvelle addition d'alcool ne produit plus d'effet sensible, on laisse le tout en repos ; après douze à vingt-quatre heures, le précipité est réuni au fond du vase, en une masse épaisse de couleur brune et la solution alcoolique qui surnage, jaune paille et limpide, est décantée, distillée dans le vide ; il reste un sirop qu'on amorce, après refroidissement, avec un peu de xylose (*) ; la cristallisation commence de suite et se complète en deux ou trois jours.

Pour séparer les cristaux, on délaye la bouillie cristalline épaisse avec un peu d'alcool à 95°, et l'on verse le tout dans un entonnoir muni d'une plaque à filtration, aussi large que possible et recouverte d'un disque de toile ; l'essorage se fait à la trompe. Lorsque la mélasse cesse de s'écouler, malgré la compression du doigt sur le

(*). Quand on n'a pas d'amorce de xylose, on en obtient en délayant un peu du sirop dans l'alcool absolu ; il se précipite une nouvelle quantité de matières gommeuses, et la solution, maintenant très pure, cristallise presque toujours par évaporation spontanée.

contenu de l'entonnoir, on triture les cristaux au mortier avec juste assez d'alcool à 85° pour réduire la masse en une pâte molle et bien homogène, qui s'essore déjà vite. Le sucre ainsi obtenu, peu coloré, est encore une fois traité de la même manière, mais en prenant de l'alcool concentré, à 95 °/₀, car on n'a plus à craindre la précipitation des substances gommeuses qui imprégnaient les cristaux; on lave enfin le xylose, par déplacement, avec un peu d'alcool; il est alors presque blanc.

Pour purifier ce xylose brut, on le dissout dans six fois son poids d'alcool bouillant à 95 °/₀; on ajoute un peu de noir animal lavé et on filtre : le xylose se dépose par refroidissement (*) encore souillé d'un peu d'arabinose, son pouvoir rotatoire étant voisin de + 20° 1/2; pour l'avoir tout à fait pur, il faut lui faire subir trois ou quatre cristallisations (voir plus loin : Pouvoir rotatoire du xylose).

(*) Il convient de troubler la cristallisation en agitant la solution sucrée sous un filet d'eau froide et de ne recueillir le sucre qu'après 24 heures de dépôt, car il en reste longtemps en sursaturation.

CHAPITRE III

Propriétés physiques du xylose.

Forme cristalline

Dans les mélasses où il cristallise, le xylose peut se présenter sous deux aspects différents : soit en cristaux naviculaires assez courts (la largeur atteignant jusqu'au tiers de la longueur), soit, le plus souvent, en prismes nettement définis, libres ou groupés, et donnant alors des mâcles en croix analogues à celles de la staurotide. Quand on examine ces cristaux entre deux nicols croisés, ils s'illuminent de vives couleurs toutes les fois que leur grand axe est oblique par rapport à l'une des diagonales d'un nicol.

La facilité avec laquelle cristallise le sucre de bois permet de le distinguer aisément des autres glucoses ; si on place une goutte de sa solution aqueuse ou alcoolique sur une lame de verre, on voit apparaître, au fur et à mesure de l'évaporation, d'abord de petits prismes bien définis, nés sur les bords du liquide ; en grandissant, ces prismes arrondissent certaines de leurs faces et passent à la forme de navettes dont le nombre, augmentant sans cesse, forme bientôt, par enchevêtrement, une élégante arborisation.

Malgré cette facile cristallisation, on ne peut obtenir de gros cristaux isolés de xylose. Le procédé qui réussit le mieux consiste à laisser refroidir lentement une dissolution alcoolique saturée à l'ébullition (à 15 °/₀ environ). Il se

dépose des croûtes cristallines présentant des cristaux d'un à deux millimètres de longueur ; malheureusement ces cristaux sont aplatis avec les deux faces prédominantes convexes ; seules, les petites facettes latérales restent planes.

Ces circonstances rendent fort difficile la détermination cristallographique du xylose et expliquent l'erreur de Koch (3) qui attribue aux cristaux de ce sucre une forme monoclinique. Comme cette conclusion, en désacord avec l'examen optique, était basée sur une seule mesure positive, accompagnée de figures manifestement mauvaises, j'ai demandé à M. Wyrouboff, de vouloir bien examiner les cristaux de xylose que j'avais obtenus. Ce savant cristallographe, que je suis heureux de remercier ici, m'a communiqué, en y joignant des dessins rigoureux, la détermination suivante :

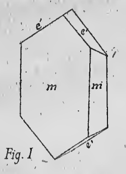


Fig. I

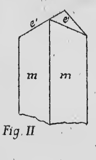


Fig. II

Système : orthorhombique

angles	mesurés	calculé
$m\,m$.	104° 30'	—
$e^1\,e^{1\prime}$. ...	116° 54'	—
$e^1\,m$.	108° 35'. ..	108° 40'

Rapport des axes :

$$a : b : c = 0{,}7743 : 1 : 0{,}6140$$

Plan des axes optiques parallèle à g^1 ; bissectrice aiguë perpendiculaire à la base.

Les cristaux de la forme I, obtenus par refroidissement de la solution alcoolique, ont leurs faces *m* toujours courbes; dans ceux de la forme II, produits par une évaporation lente de l'eau-mère des premiers cristaux, ces faces sont au contraires, parfaitement planes, mais celles *e*' sont en général peu nettes, aussi l'examen des deux formes, a-t-il été indispensable pour obtenir les données numériques rapportées plus haut.

Point de fusion.

Ce point de fusion varie, suivant les auteurs qui ont étudié le xylose de 144-145 (Wheeler et Tollens (9) à 153-154 (Hébert) (13). Ces différences tiennent surtout, en dehors des causes ordinaires d'erreur : purification incomplète du produit examiné, corrections thermométriques, etc., à ce fait que le xylose éprouve, quand on le chauffe une décomposition assez grande déjà au voisinage de son point de fusion, pour que les produits engendrés abaissent notablement celui-ci ; on comprend dès lors que le degré de décomposition changeant d'une expérience à l'autre, suivant la lenteur et l'intensité de chauffage, il en résulte des différences variables. Aussi doit-on, pour obtenir des résultats exacts, ou du moins comparables, employer une méthode qui permette de porter instantanément le xylose à une température donnée; si cette température est convenable, il passe aussitôt à l'état liquide; si elle est inférieure, seulement d'un à deux degrés, un temps appréciable précède le changement d'état. Un tel but est parfaitement atteint, grâce au bloc imaginé par Maquenne (*), si on a la précaution de réduire le xylose en poudre fine; il suffit de projeter de temps en temps, avec la pointe d'un

(*) Bulletin Soc. chim. 1887, t. 49, p. 771.

canif, une trace de la poussière sucrée à la surface du bloc ; en réglant la flamme d'après la vitesse de fusion, on atteint bientôt *la température minimum pour laquelle cette fusion est instantanée :* c'est celle qu'on doit adopter.

En opérant ainsi, j'ai vu le xylose fondre :

à + 150° après 20 à 25 secondes.
à + 155° après 10 secondes environ.
à + 160° après 3 à 4 secondes.
à + 165-166° instantanément.

Son point de fusion est donc + 165-166°. Il est presque identique à celui de la mannite, substance voisine beaucoup plus stable, qui, placée sur le bloc à + 165°, se volatilise lentement, mais sans fondre, tandis qu'à + 166°, sa fusion est aussi rapide que pour le xylose, mis à côté.

Solubilité

Je l'ai déterminée, pour la température ordinaire, en agitant durant une nuit, à l'aide d'une roue hydraulique, un certain volume du liquide choisi avec un grand excès de xylose réduit en poudre. La solution ainsi obtenue était filtrée puis évaporée dans le vide sec, l'emploi de l'étuve donnant un sirop fort difficile à dessécher.

Deux centimètres cubes de solution aqueuse saturée à la température de + 20°3, et pesant 2 gr. 381, ont laissé 1 gr. 284 de xylose sec. Ainsi, 100 parties d'eau à + 20°3 en dissolvent 117 de xylose et 100 centimètres cubes de cette même solution en contiennent 64 gr. 2. Cette solubilité s'accroît très vite avec la température, comme il arrive pour les sucres en général.

Le xylose paraît insoluble dans l'alcool absolu. Avec l'alcool à + 90 °/₀, saturé à 19°, j'ai trouvé 0 gr. 329 de sucre pour 10 centimètres cubes, et seulement 0 gr. 133

pour le même volume d'alcool à 95 centièmes. A l'ébullition, ce dernier en dissout un peu plus d'un sixième de son poids.

Le xylose est insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

Pouvoir rotatoire

Le xylose est faiblement dextrogyre. D'après Koch (3), $[\alpha]_D = +20°2$ à $+21°$, mais comme on a donné depuis des valeurs différentes, comprises en général entre 18°6 et 19°6, sans démontrer qu'on opérait sur un corps absolument pur, j'ai effectué les déterminations suivantes : du xylose (de paille d'avoine) a été soumis à une suite de cristallisations dans l'alcool à 95 °/₀, et sur une portion du produit, j'ai pris chaque fois le pouvoir rotatoire. Dans tous les cas, la solution était chauffée dix minutes au bain-marie bouillant, amenée à 30 cent. cubes 1, après refroidissement, et observée au bout de vingt-quatre heures ; la température étant de + 19° et la longueur du tube, 22 centimètres, j'ai observé pour le xylose de

1re cristallisation		. . . .			$[\alpha]_D =$	+ 23°66
2e	—	(2 gr. 9925)	une déviation de	+ 4°30'	d'où $[\alpha]_D =$	+ 20°58
3e	—	(2 gr. 9965)	—	4°13'	—	+ 19°25
4e	—	(2 gr. 9950)	—	4°10'	—	+ 19°03
5e	—	(2 gr. 9940)	—	4°08'	—	+ 18°85
6e	—	(2 gr. 9915)	—	4°08'	—	+ 18°90

Etant données les conditions de l'expérience, les deux derniers résultats sont aussi concordants que possible ; il suffit, en effet, d'une différence de lecture d'une minute pour en amener une de 0°,09 dans les valeurs calculées ; on peut donc les regarder comme définitifs. Ils sont du reste en parfait accord avec les déterminations polarimétriques que Schulz et Tollens (34) ont faites sur

du xylose de paille de froment, obtenu par mon procédé, et qui se résument dans les formules suivantes :

$[\alpha]_D = +18°425$ à $+23°702$ quand la concentration monte de 9,706 à 61,737 °/₀ (température = + 20°)

Pour une concentration P de 0 à 34, 355 °/₀, on a

$$[\alpha]_D = +18\,095 + 0{,}06986\,P$$

et pour une concentration de 34,355 à 61,737 °/₀

$$[\alpha]_D = +23°089 - 0{,}1827\,P + 0{,}00312\,P^2$$

Le pouvoir rotatoire du xylose est pratiquement invariable entre 15° et 20° ; il augmente ensuite d'une manière sensible au-dessus de cette température (34).

Avec une solution de 5 gr. 39 de xylose dans 48 gr. 09 d'eau :

$[\alpha]_D = + 18°898$ à $+ 15°$
» $+ 18°909$ à $+ 20°$
» $+ 19°244$ à $+ 25°$
» $+ 19°628$ à $+ 30°$

Parmi tous les sucres, le xylose est celui qui présente le phénomène de la multirotation avec le plus d'intensité, puisque le rapport entre le pouvoir rotatoire initial (au moment de la dissolution) et le pouvoir rotatoire constant est plus grand que 4 : 1 (11). Le dernier, qu'on obtient à froid après une douzaine d'heures, ou vers + 100°, après quelques minutes, peut être atteint aussi avec une grande rapidité dans les circonstances suivantes, curieuses à signaler : quand on dissout le xylose dans l'ammoniaque à 0,1 pour cent, la déviation devient constante, à la température ordinaire, en l'espace de cinq minutes. En solution dans l'ammoniaque concentrée (d = 0,924), le pouvoir rotatoire diminue très rapidement et devient même négatif après quatre à cinq jours, mais les auteurs de cette observation (35) ne disent pas si le xylose est altéré, ce qui est probable.

Essai cryoscopique du xylose

Tout corps, en se dissolvant dans un liquide défini, susceptible de se solidifier par refroidissement, abaisse le point de solidification de ce liquide. L'abaissement obtenu inversement proportionnel au poids moléculaire du corps dissous, est exprimé par la formule

$$A = C \frac{100\,q}{Mp}$$

dans laquelle C désigne une constante = 19 pour les solutions aqueuses; q est le poids de la substance organique dissoute, tel que d'après les prévisions, l'abaissement A du point de congélation soit de 1°5 à 2° au plus; p, le poids du dissolvant (environ 50 gr.) et M le poids moléculaire du corps examiné.

Tel est le principe de la méthode cryoscopique de Raoult (*), mise en usage maintenant dans presque tous les laboratoires. En l'appliquant au xylose, Tollens, Mayer et Wheeler ont trouvé 154,1 (6) et Hébert 146 (13) comme poids moléculaire de ce corps.

(*) *Annales de Physique et de Chimie* (6), t. 8, p. 317 (1886).

CHAPITRE IV

Propriétés chimiques du xylose

Composition élémentaire.

Le xylose est un composé ternaire dans lequel la proportion de l'hydrogène à l'oxygène, unis au carbone, est la même que dans l'eau; sa formule est donc celle d'un hydrate de carbone $C^n H^{2n} O^n$.

Voici les chiffres obtenus par la combustion de ce corps simplement desséché : I et II, à + 100° (Koch) (3), III et IV, à + 65° (Wheeler et Tollens) (8).

	I	II	III	IV	Calculé pour $C^n H2n O^n$
Carbone	39,82	40,18	39,93	39,83	40,00
Hydrogène	6,73	6,70	6,69	6,84	6,67
Oxygène	53,45	53,12	53,38	53,33	53,33

En se reportant à l'essai cryoscopique du xylose, on est conduit à prendre le chiffre 5 comme valeur de ^{n}; la formule $C^5H^{10}O^5$ ainsi établie, correspondant au poids moléculaire 150, servira de guide dans la suite de ces recherches; on en trouvera plus loin la démonstration rigoureuse. (*)

(*) D'après les expériences de Berthelot et Matignon (14) confirmées par celles de Stohmann et Langbein (38), la chaleur de combustion du xylose est sensiblement la même que celle du dextrose, à poids égal.

Chaleur de combustion du xylose par gramme molécule, à volume constant et pression constante	Chaleur de formation
(14) 560, 7	255, 8
(38 561, 9	253, 2

Action de l'anhydride acétique

Ether tétracétique du xylose. J'ai obtenu ce composé en chauffant 5 grammes de xylose en poudre fine avec 25 grammes d'anhydride acé tique et un petit morceau de chlorure de zinc fondu, de la grosseur d'un pois ; ce dernier favorise la réaction, qui peut être représentée schématiquement ainsi :

$$C^5 H^{10} O^5 + 4 C^4 H^6 O = C^5 H^6 O (C^2 H^3 O^2) + 4 C^2 H^4 O^2$$

Xylose Anhydride acétique Ether tétracétique Acide acétique

La réaction est très vive et l'on doit enlever le feu aussitôt qu'elle se déclare ; quand elle est calmée, on chauffe encore un peu, jusqu'à ébullition tranquille, puis on laisse refroidir et l'on verse le mélange dans quatre à cinq fois son poids d'eau froide ; il se précipite un sirop presque incolore qui se redissout par l'agitation. On ajoute alors 30 centimètres cubes de chloroforme et l'on secoue vivement : toute l'acétine passe dans le nouveau dissolvant, tandis que l'acide acétique, le chlorure de zinc, etc. restent dans l'eau ; on décante le chloroforme, qui est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, tant que celle-ci devient acide, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu ; quand il est devenu limpide, il n'y a plus qu'à l'évaporer dans une capsule ; la tétracétine reste comme résidu. C'est un sirop épais, incolore, d'une saveur brûlante et amère ; il est insoluble ou presque insoluble dans l'eau pure, très soluble au contraire, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique.

Pour en déterminer la composition, 0 gr. 696 ont été chauffés avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique normal (à 49 gr. SO^4H^2 par litre) et 10 centimètres cubes d'eau dans un tube scellé, à + 100° pendant deux heures. En

agitant souvent, tout était dissous après trois quarts d'heure. A l'ouverture du tube refroidi, on constate une odeur acétique, et, par titrage à l'aide de la soude étendue, on constate qu'il s'est formé 0 gr. 496 d'acide acétique ; le calcul indique 0 gr. 488 pour la formule :

$$C^5 H^6 O (C^2 H^3 O)^4$$

qui est celle d'un éther tétracétique du xylose.

Action de la Phénylhydrazine.

Fischer a montré (*) qu'en raison de leur fonction aldéhydique ou acétonique, tous les sucres réducteurs sont susceptibles de s'unir à la phénylhydrazine. A froid, une molécule de ce réactif réagit avec une molécule de sucre ; il se fait une *hydrazone* et de l'eau :

$$R{-}COH + Az_zH^2{-}Az_zH.C^6H^5 = H^2O + R{-}CH{=}Az_z{-}Az_zH.C^6H^5.$$
$$R{-}CO \;\; + Az_zH^2{-}Az_zH.C^6H^5 = H^2O + R{-}C{=}Az_z{-}Az_zH.C^6H^5.$$

A chaud, une seconde molécule de phénylhydrazine entre en jeu ; le sucre subit à la fois une déshydratation et une perte d'hydrogène, et le nouveau composé, généralement fort peu soluble, se précipite ; on l'appelle *osazone*. Avec le xylose, par exemple, on a :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ (CH.OH)_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COH \end{array} + 2(Az_zH_2{-}Az_zH.C^6H^5) = 2H^2O + H^2 + \begin{array}{l} CH.^2OH \\ | \\ (CH.OH)_2 \\ | \\ C = Az_z{-}Az_zH.C^6H^5 \\ | \\ C = Az_z{-}Az_zH.C^6H^5 \end{array}$$

Xylose — Phénylhydrazine — Phénylxylosazone.

(*) Berichte d. d. chem. Gesells. t. 17, p. 579 ; t. 20, p. 821.

Hydrazone. La phénylhydrazone du xylose est extrêmement soluble, aussi n'ai-je pu la préparer qu'après bien des tâtonnements.

On dissout, à chaud, 5 grammes de xylose pur dans trois centimètres d'eau, et, après refroidissement, on ajoute 4 grammes de phénylhydrazone récemment distillée; la combinaison s'effectue rapidement; on s'en aperçoit à la dissolution du réactif qui est, on le sait, insoluble dans l'eau. Après une heure on étend le mélange de 10 centimètres cubes d'alcool absolu puis on le place dans le vide, sur l'acide sulfurique : l'excès de phénylhydrazine se volatilise avec l'eau et l'alcool, et, grâce à ce dernier, le résidu (environ 8 gr. 5) cristallise et se dessèche rapidement. On le dissout dans 15 cent. cubes d'alcool absolu chaud et l'on filtre; l'hydrazone se dépose par refroidissement. Avec des produits purs et si on opère exactement comme je l'indique, elle est déjà blanche; cependant, pour l'avoir tout à fait pure, il est préférable de lui faire subir encore une cristallisation. Rendement : 4 gr. 5. Si, au contraire, on emploie de la phénylhydrazine colorée ou qu'on évapore le mélange en présence de l'air, on n'obtient que des cristaux plus ou moins rouges qu'il est impossible de décolorer sans tout perdre, à cause de leur grande solubilité et de l'énergie avec laquelle ils retiennent la matière colorante.

La phényxyloshydrazone cristalise en lamelles rectangulaire incolores et très brillantes, fondant assez nettement à + 116° (au bloc Maquenne).

DOSAGE DE L'AZOTE

Matière	0.261
Gaz recueilli	25 cc. 6
Température	+ 9°
Pression	$P_{10} = 759$

Soit 0,03068 d'azote ou 11,75 pour cent. La formule $C^{11} H^{16} Az^{4} O^{4}$, correspond à 11,66 pour cent.

Osazone. — La phénylxylosazone a été préparé, d'abord par Koch (3), puis par Wheeler et Tollens (8), qui l'ont analysée. Pour l'obtenir tout à fait pure, je chauffee au bain-marie, dans un ballon presque plein, un mélange de :

Xylose pur.	6 gr.
Phénylhydrazine pure	15 gr.
Acide acétique	15 gr.
Eau distillée	200 gr.

Après quelques minutes, le mélange se trouble généralement ; on le passe à travers un filtre mouillé et l'on continue le chauffage durant une heure. L'osazone, qui cristallise déjà après 20 minutes, est recueillie, lavée à l'eau distillée et desséchée dans le vide sec. Les eaux-mères donnent, par refroidissement, une nouvelle quantité de produit, mais souillé d'une trace de matières goudronneuses qui abaissent légèrement son point de fusion et rabattent un peu sa couleur.

L'osazone du xylose est la plus belle de toutes celles que fournissent les sucres ; elle cristallise en grandes aiguilles jaune d'or, ayant quelquefois plusieurs centimètres de longueur, et qui s'entrecroisent en un tissu soyeux.

Fort peu soluble dans l'eau froide elle l'est notablement dans l'eau bouillante ; elle est extrêmement soluble dans l'éther, l'acétone, les alcools éthylique et méthylique. Ces propriétés lui sont communes avec la phénylarabinosazone, et l'on peut très bien séparer ces deux combinaisons, à froid, de celles correspondantes du dextrose et du galactose, à l'aide de l'alcool méthylique, dans lequel les dernières sont pour ainsi dire insolubles, même à l'ébul-

lition. La sorbosazone se conduit à cet égard comme la xylosazone.

L'osazone du xylose se dissout aussi dans l'acide acétique cristallisable; une telle dissolution, à 1/200, malgré sa coloration jaune, peut être examinée au polarimètre sous une épaisseur de 10 et même de 20 centimètres; elle est nettement lévogyre, tandis que l'arabinosazone est inactive, d'après Fischer.

Soumise à l'action de la chaleur, la xylosazone se décompose facilement, ce qui a dû contribuer beaucoup aux différences considérables existant entre les points de fusion trouvés pour ce corps par plusieurs chimistes.

Koch indique.	+ 160° (3)
Wheeler et Tollens	+ 155° - 160 (8)
Hébert.	+ 152° - 155 (13)

etc.

En opérant sur l'osazone préparée comme je l'ai spécifié plus haut et avec les précautions déjà décrites au sujet du xylose, j'ai trouvé + 166°.

Action de l'acide cyanhydrique.

On sait, depuis Maxwell Simpson, que l'acide cyanhydrique se combine directement aux aldéhydes :

$$R - COH + CAzH = R - CH\cdot OH - CAz$$

Cette réaction a été appliquée par Kiliani à l'arabinose, en 1886 (*). Le nitrile ainsi obtenu, saponifié par l'hydrate de baryte, donne un acide qui se transforme spontanément en lactose, par perte d'une molécule d'eau :

$$CH^2OH-(CH.OH)^4-CAz + 2H^2O = CH^2OH-(CH.OH)^4-COOH + AzH^3$$

nitrile arabinose-carbonique — acide arabinose-carbonique

$$CH_2OH-(CH.OH)^4-COOH = H^2O + CH_2OH-CH.OH-CH-CH.OH-CH.OH$$

(with O and CO of the last two groups joined: O ——— CO)

acide arabinose-carbonique — lactone arabinose-carbonique

(*) Berichte d. d. chem. Gesells, t. 19, p. 3029.

et qu'il suffit de réduire par l'amalgame de sodium, pour convertir en un sucre contenant un groupe CH.OH de plus que celui dont on est parti (*) ;

$$\underset{\text{acide}}{CH^2OH - (CH.OH)^4 - CODH} + H^2 = \underset{\text{aldéhyde}}{CH^2OH - (CH.OH)^4 - COH} + H^2O$$

dans le cas de l'arabinose, on obtient du mannose, identique à celui fourni par l'hydrolyse de l'ivoire végétal ou l'oxydation de la mannite; dans le cas du xylose, au contraire, Fischer et Stahel ont trouvé un sucre non encore isolé : le *l-gulose* (15) (19).

Préparation et propriétés de l'acide xylosecarbonique ou l-gulonique. — A 100 grammes de xylose dissous dans deux fois son poids d'eau on ajoute la quantité calculée d'acide cyanhydrique anhydre (27 gr.) et quatre ou cinq gouttes d'ammoniaque pour favoriser la réaction; le mélange tourne au brun foncé en quelques heures et l'action est complète après deux jours; le liquide est mélangé avec 200 grammes de baryte pure et 1.200 grammes d'eau, bouilli jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; la baryte exactement précipitée dans l'acide sulfurique ; enfin la solution décolorée au noir animal est évaporée à consistance sirupeuse : les cristaux de *lactone xylosecarbonique* se déposent peu à peu, tandis qu'il reste dans la liqueur-mère un acide probablement isomérique avec l'acide xylosecarbonique (*). Le rendement monte à 60 % du sucre employé. On purifie le produit brut par cristallisation dans l'eau chaude ou l'alcool à 60 centièmes.

(*) Le reste R de la molécule est inaltéré, ce qui rend cette transformation précieuse, non seulement pour passer d'une aldéhyde à son homologue supérieur, mais aussi pour déterminer la structure de l'une par rapport à l'autre, l'une des deux étant connue.

(*) La réaction de Maxwell Simpson donne naissance, en effet, à deux isomères stéréochimiques :

$$R-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CAz \quad \text{et} \quad R-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CAz$$

La *lactone xylosecarbonique* ou *l-gulonolactone* appartient aux plus belles combinaisons du groupe des sucres. Par évaporation lente de sa solution aqueuse on obtient aisément des cristaux limpides, admirablement formés, d'un centimètre de diamètre. Cette lactone se ramollit à + 179° et fond à + 181° (corrigé 185°) ; à peine soluble dans l'alcool absolu, elle se dissout très bien dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide, cristallisant en notables quantités quand on abandonne au refroidissement sa solution à 20 °/₀. Sa saveur est un peu sucrée, sa réaction neutre ; cependant, une solution aqueuse devient faiblement acide avec le temps, par hydration de la lactone. Dans l'eau (concentration : 9,15 °/₀), la rotation spécifique $[\alpha]^D = -55°3$ à + 20°.

En présence de l'eau et des bases, libres ou carbonatées, la lactone xylosecarbonique repasse peu à peu à l'état d'acide, et l'on obtient des sels dont un petit nombre seulement a été préparé par Fischer et Stahel.

Le *sel basique de baryum*, le plus caractéristique, se dissout dans une grande quantité d'eau chaude et cristallise en agrégats sphériques de très fines aiguilles. — Le *sel neutre de baryum* est très soluble dans l'eau et n'a pu être obtenu en cristaux. — Le *xylosecarbonate neutre de calcium* a cristallisé après une semaine environ de repos. — Enfin, la *phénylhydrazide*, très soluble dans l'eau, fond à 147-149° (n. c.) et se décompose à 195°.

Le plus grand intérêt de l'*acide xylosecarbonique* réside dans l'étude de ses produits de réduction. Par fixation d'hydrogène, il donne successivement le *l-gulose* (aldéhyde correspondante) et la *l-sorbite* (alcool corr.), le l-gulose étant l'inverse optique du *d-gulose* obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide saccharique ordinaire. (*)

(*) Fischer et Piloty. Berichte d. d. chem. Gesells., 24, 521.

Produits de réduction du xylose.

Le xylose, traité par l'amalgame de sodium, fixe une molécule d'hydrogène et donne un alcool pentatomique, la *xylite.*

$$C^5 H^{10} O^5 + H^2 = C^5 H^{12} O^5$$

Celle-ci, à son tour, peut être réduite par l'acide iodhydrique concentré. On arrive ainsi, jusqu'au carbure fondamental, *l'éthylpropane*, qui est en quelque sorte la charpente du xylose, sur laquelle se répartissent les divers groupements fonctionnels, dont les réactions précédentes ont déjà montré le nombre et la nature.

Action de l'amalgame de sodium. — En solution acide, le xylose résiste presque indéfiniment à la réduction; aussi convient-il d'agir en milieu alcalin. On dissout le xylose dans trois parties de lessive de soude à 2 °/₀, et la solution, placée dans un cristallisoir assez large pour que la liqueur n'ait pas plus d'un centimètre d'épaisseur, est additionnée de 25 fois son poids d'amalgame contenant 3 centièmes de sodium. On abandonne le tout dans une étuve à 30° et en moins de quinze heures la réduction est complète (*). La liqueur, fortement alcaline et sans action sur le réactif cupropotassique, est séparée de l'excès d'amalgame, saturée par l'acide sulfurique et évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation. On ajoute peu à peu de l'alcool à 95°, tant qu'il se précipite du sulfate de sodium, et la solution alcoolique, refroidie et filtrée, est distillée dans le vide.

(*) A basse température, il faut beaucoup plus longtemps et j'ai vu, en hiver, cette opération durer une quinzaine de jours, malgré de fréquentes agitations.

Préparation de l'acétal benzoïque de la xylite. — On obtient ainsi pour 100 gr. de xylose, environ 150 à 160 gr. de sirop incolore qu'on additionne d'acide sulfurique à 50 °/₀ (une partie) et d'aldéhyde benzoïque (une partie). Le mélange est fortement secoué dans un flacon à large ouverture muni d'un bouchon de verre et, soit immédiatement, soit après quelques heures, il se prend en une masse épaisse d'acétal dibenzoïque

$$C^5H^{12}O^3 + 2\ C^6H^5.COH = C^5H^8O^5\ (C^6H^5.CH)^2 + 2H^2O$$

xylite — aldéhyde benzoïque — acétal dibenzoïque

A partir de ce moment on laisse le mélange en repos, tant que sa consistance augmente ; l'acétal est ensuite désagrégé avec un agitateur et additionné d'assez d'eau pour faire une bouillie claire qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, en délayant chaque fois l'acétal dans le liquide de lavage. Il devient alors d'un beau blanc ; pour le purifier tout à fait, on le dissout à chaud dans une grande quantité d'alcool méthylique ; par refroidissement il se précipite en une masse gélatineuse ou en flocons de fines aiguilles entrecroisées ; on le sépare en le pressant dans une toile fine et après une seconde purification semblable on le dessèche à une douce température ou dans le vide.

Propriétés de l'acétal dibenzoïque de la xylite. — Cet acétal est comme les composés correspondants de la mannite et de la perséite, un corps blanc, insipide et inodore au moment où on le sort de la cloche à vide, mais prenant assez vite une faible odeur d'amande amère. A peu près insoluble dans l'eau, même bouillante, il se dissout bien dans l'alcool méthylique chaud et se reprécipite presque tout entier par refroidissement ; dans ce cas il cristallise souvent, mais en aiguilles microscopiques.

Abandonné à l'air, ou sur l'acide sulfurique, il se

dissocie lentement. On peut rendre ce phénomène très sensible en chauffant l'acétal vers + 125° dans un courant d'hydrogène ; l'aldéhyde se condense dans les parties froides du tube, maintenues à — 10°, sous forme de gouttelettes réfringentes, d'odeur caractéristique, se transformant en cristaux d'acide benzoïque par oxydation spontanée. Après trois heures et demie, l'acétal a perdu 6 °/₀ de son poids, et après huit heures, 9,4 °/₀ d'aldéhyde sont déjà volatilisés.

Aussi ai-je toujours eu à l'analyse des quantités de carbone et d'hydrogène un peu différentes de celles calculées pour un acétal dibenzoïque, avec lesquelles elles s'accordent néanmoins d'une manière satisfaisante. Voici les chiffres obtenus *a* pour un acétal chauffé à + 125°, — *b* pour un acétal laissé plusieurs jours dans le vide sur l'acide sulfurique, — *c* étant resté quelques heures seulement dans ces dernières conditions.

	a	*b*	*c*			
Carbone. .	68.49	68,64	68,99	au lieu de	69,51	calculé pour
Hydrogène.	6,59	6,42	6,37	—	6,09	$C^5H^8O^5 (CHC^6H^5)^2$

L'acétal monobenzoïque contiendrait 60,00 °/₀ de carbone et 6,66 d'hydrogène. L'aldéhyde benzoïque renferme 79,24 °/₀ de carbone et 5,66 d'hydrogène.

L'action de l'eau bouillante sur l'acétal de la xylite est assez curieuse, mais je résumerai seulement les faits que j'ai observés à cet égard, car leur explication est encore assez obscure.

L'acétal, dont le point de fusion indécis varie de 142 à 150 suivant la préparation, étant bouilli avec une grande quantité d'eau, donne un résidu minime, presque insoluble et pulvérulent, fusible vers 185°, tandis que le précipité gélatineux qui se dépose, tant par refroidissement que par la concentration des eaux-mères, fond à 155-156 ; mais, c'est ce que je voulais signaler, non-seulement

le résidu abandonne chaque fois qu'on le fait bouillir un peu du produit gélatineux, mais aussi tous les produits gélatineux, repris isolément par l'eau bouillante, se conduisent comme l'acétal primitif et il en est ainsi tant qu'on peut recommencer les traitements, ce qui ne tarde pas à devenir impossible, chaque opération entraînant la perte de plus de 15 % d'acétal, probablement par saponification.

Sans émettre aucune des hypothèses qui pourraient expliquer ces faits, je rappellerai les expériences de Meunier sur l'acétal dibenzoïque de la sorbite (*). Ce chimiste admet deux formes de l'acétal en question : l'une, soluble dans l'eau bouillante et gélatineuse, fusible vers + 200° ; l'autre, insoluble et pulvérulente, fondant à + 162° ; parmi ces deux formes, dont se rapprochent probablement celles que j'ai obtenues, la première possède la composition élémentaire théorique, tandis que la seconde accuse 2 % de carbone en moins, comme si elle avait perdu un peu d'aldéhyde benzoïque.

L'acétal dibenzoïque de la xylite est, comme celui de la sorbite, difficilement attaquable par les acides étendus bouillants, mais en présence d'un excès d'aldéhyde, il s'hydrate avec une grande rapidité et régénère ses composants :

$$C^5H^8O^5(C^6H^5CH)^2 + 2H^2O = C^5H^{12}O^5 + 2C^6H^5.COH.$$

Cette propriété sert de base à la préparation de la xylite.

Préparation et propriétés de la xylite. — Dans un ballon relié, d'une part, avec un générateur de vapeur, et de l'autre avec un bon réfrigérant, on introduit 100 grammes d'acétal, 50 grammes d'aldéhyde benzoïque et 250 grammes d'acide sulfurique à 2 %. Sous l'influence du jet violent de

(*) Annales de Phys. et de Chim. (6), t. 22, p. 412.

vapeur, la décomposition s'effectue : l'aldéhyde distille et la xylite reste dissoute dans le ballon. On laisse refroidir, avant d'épuiser par l'éther qui enlève un peu d'acide benzoïque, puis on sature par le carbonate de baryum. La liqueur, filtrée et évaporée dans le vide, laisse la xylite sous forme d'un sirop incolore, à saveur légèrement sucrée, optiquement inactif et jusqu'ici incristallisable (*).

La xylite se combine avec l'aldéhyde benzoïque, en présence des acides sulfurique et chlorhydrique, en donnant l'acétal décrit plus haut. Je n'ai pu la combiner avec l'aldéhyde éthylique. On sait que la sorbite se comporte de même, tandis que la mannite donne des acétals benzoïque et éthylique avec une extrême facilité. (Meunier, loc. cit.)

En présence des acides, la xylite fonctionne comme alcool pentatomique. J'ai préparé ses éthers acétique (21) et nitrique (22). Le premier s'obtient comme le xylose tétracétique en partant de xylite aussi concentrée que possible. C'est un sirop épais et incolore, qui se transforme avec le temps en une masse cristalline. Pour effectuer le dosage de l'acide acétique qu'il renferme, j'ai chauffé au bain-marie dans un tube scellé, 0 gr. 477 de ce corps, avec un petit excès de baryte et de l'alcool à 50 °/₀; après deux heures d'ébullition, la baryte en excès a été précipitée par l'acide carbonique, à la manière ordinaire, et l'acétate de baryum restant évalué à l'état de sulfate.

J'ai trouvé 0 gr. 759 de sulfate de baryum, correspondant à 0 gr. 391 d'acide acétique; d'après la formule $C^5 H^7 (C^2 H^3 O^2)^5$ on calcule 0 gr. 395.

(*) Quand j'ai communiqué ces recherches à la Société chimique de Paris, (vendredi 10 avril 1891) j'ignorais les résultats obtenus par Fischer dans le traitement du xylose par l'amalgame de sodium (19), le numéro du *Berichte* contenant ces résultats n'étant parvenu à Paris que le lendemain; j'ajouterai que je connaissais la xylite depuis longtemps (août 1890), mais que mon indépendance de toute société scientifique m'avait empêché de le publier.

L'éther nitrique a été préparé de la manière suivante : environ 1 gr. et demi de xylite a été dissous dans 8 à 10 cent. cubes d'acide nitrique fumant ; à la solution on a ajouté goutte à goutte son volume d'acide sulfurique concentré ; il s'est séparé déjà quelques gouttelettes et le mélange ayant été versé dans 50^{cc} d'eau froide, tout l'éther nitrique s'est précipité en un liquide laiteux. Après lavage, il a été rassemblé dans un peu de chloroforme et celui-ci, lavé de nouveau et filtré, évaporé vers 30°, puis dans le vide.

Le résidu de cette évaporation est un corps sirupeux, incolore, plus dense que l'eau dans laquelle il est aussi insoluble que l'éther pentacétique, et qui détone assez fortement sous le choc du marteau. Chauffé rapidement sur une lame de platine, il brûle à la manière du fulmicoton, sans laisser de cendres. Sa composition répond à la formule

$$C^5 H^7 (Az O^3)^5$$

Le dosage de l'azote, par la méthode de Dumas, a donné pour 0 gr. 376 de matière : 51^{cc} 37 d'azote, à 8°5 et à la pression 752^{mm} (corr.), soit 68^{mm}g. 82 ou 18,33 °/₀ d'azote ; la théorie indique 18,57.

Action de l'acide iodhydrique sur la xylite (22). Elle répond à l'équation

$$C^5 H^{12} O^5 + 9 H I = C^5 H^{11} I + 5 H^2 O + 4 I^2$$

et donne environ 75 °/₀ du rendement théorique.

La solution de xylite provenant d'un poids connu d'acétal, 60 gr, par exemple, est amenée, par concentration, au poids de 75 gr. et versée dans une cornue spacieuse avec 20 gr. de phosphore rouge et 80 gr. d'iode. On fait passer un courant de gaz carbonique dans l'appareil et on chauffe doucement. Une vive réaction, qu'on abandonne à elle-même, se déclare aussitôt ; elle entraîne la

distillation de presque tout l'iodure formé. Quand elle est calmée, on chauffe de nouveau la cornue pour séparer les dernières portions du produit.

Le liquide rouge condensé dans le récipient est agité, jusqu'à décoloration, avec une lessive alcaline faible, lavé à l'eau distillée, et desséché sur du chlorure de calcium. C'est un iodure d'amyle.

L'iode y a été dosé par calcination avec de la chaux pure.

Matière	0 gr. 1695.
Iodure d'argent.	0 gr. 202.

	Trouvé.		Calculé
Iode.	64,38	. . . . .	64,14

Soumis à l'action de la chaleur, il bout, comme l'iodure d'éthylepropyle, vers $+146°$ ($P = 750^{mm}$), en subissant une décomposition partielle. Parmi les trois iodures possibles du pentane normal, représentés ci-dessous :

$$CH^2I - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$$
$$CH^3 - CHI - CH^2 - CH^2 - CH^3$$
$$CH^3 - CH^2 - CHI - CH^2 - CH^3$$

c'est donc le second que j'ai obtenu. Aussi donne-t-il, par substitution de l'oxhydrile à l'iode, du méthylpropylcarbinol.

$$CH^3 - CH.OH - CH^2 - CH^2 - CH^3$$

Il suffit, pour opérer cette transformation, de le chauffer avec un lait d'hydrate de plomb, au réfrigérant ascendant, pendant une vingtaine d'heures. On distille ensuite. Les premières portions qui passent, séparées d'un peu d'iodure non attaqué, sont soumises à une deuxième distillation, dans l'appareil de Schlœsing, servant au dosage de l'ammoniaque. On recueille un liquide formé de deux couches ; par addition de carbonate de potassium on

augmente un peu l'épaisseur de la couche surnageante, qui est décantée et desséchée avec du carbonate de potassium fondu.

C'est du *méthylpropylcarbinol*, dont le point d'ébullition est situé à $+ 119°$ ($P = 759^{mm}$).

Oxydation du xylose

L'oxydation progressive du xylose donne naissance à deux composés fort intéressants : l'*acide xylonique*, produit par l'union directe du xylose avec un atome d'oxygène,

$$2 C^5H^{10}O^5 + O^2 = 2 C^5H^{10}O^6$$

et l'*acide trioxyglutarique*, résultant d'une oxydation plus profonde

$$2 C^5 H^{10} O^5 + 3 O^2 = 2 C^5 H^8 O^7 + 2 H^2O$$

Le premier ne contient qu'un groupe carboxyle CO^2H, tandis que le second en possède deux.

Si on pousse plus loin l'action de l'oxygène, on n'obtient plus que des corps sans aucune signification, tels que les acides carbonique et oxalique.

Préparation de l'acide xylosique. — On peut passer d'un glucose quelconque à son acide monobasique en le faisant bouillir avec de l'eau et de l'oxyde jaune de mercure ou en le traitant par l'acide nitrique, mais il vaut mieux, selon Bauer et Kiliani, employer le brome en présence de l'eau.

$$C^n H^{2n} O^n + Br^2 + H^2 O = C^n H^{2n} O^{n+1} + 2 H Br$$

On laisse réagir, en agitant plusieurs fois, le mélange suivant :

Xylose.	6
Brome.	7
Eau	30

Après 36 heures de contact, on chasse l'excès de réactif par ébullition et la liqueur jaune paille, débarrassée

de l'acide bromhydrique par le carbonate de plomb et l'hydrate d'argent, est neutralisée avec de la strontiane ; on ajoute plusieurs volumes d'alcool à la solution filtrée et le xylonate de strontium se précipite en un sirop épais, cristallisant en lamelles rectangulaires au bout de quelques heures.

Telle est du moins la méthode indiquée par Wheeler et Tollens (17), mais comme je n'ai pu, malgré de nombreux essais, obtenir le xylonate de strontium cristallisé que tout récemment, j'ai dû recourir à la modification suivante : dès qu'on a chassé l'excès de brome, on sature le liquide par le carbonate de cadmium, en maintenant l'ébullition une vingtaine de minutes; la solution qui reste opiniâtrement acide, est filtrée et concentrée au bain-marie; elle se transforme, en refroidissant, en une bouillie cristalline de xylonobromure de cadmium, dont la quantité augmente encore par l'addition d'un volume d'alcool. Le rendement est d'environ une partie et demie de ce composé pour une de xylose.

Après avoir lavé le xylonobromure avec de l'alcool à 50 °/₀ et recristallisé, s'il est nécessaire, on le dissout dans huit fois son poids d'eau bouillante et l'on sature de gaz sulfhydrique. En opérant cette précipitation à chaud (60-70°), le sulfure de cadmium est très bien retenu par le filtre; le liquide incolore qui passe contient le mélange des acides xylonique et bromhydrique. On enlève ce dernier par le carbonate de plomb et l'hydrate d'argent, puis les métaux dissous par l'hydrogène sulfuré ; il reste finalement une solution d'acide xylonique pur.

Propriétés de l'acide xylonique. — Cette solution évaporée laisse l'acide xylonique sous la forme d'un

sirop incolore, fortement acide, incristallisable et qui n'est, en réalité, qu'un mélange de l'acide avec sa lactone : quand on le sature exactement, on voit le mélange redevenir acide après quelque temps, par hydration de la lactone.

Il donne avec le *potassium*, le *calcium*, le *barym*, le *zinc*, le *cadmium*, le *plomb* et l'*argent* des sels qui m'ont paru incristallisables. Wheeler et Tollens (17) avaient préparé avant moi ceux de calcium, de zinc et d'argent sans autre résultat, mais ils décrivent le xylonate de strontium comme se transformant sous l'alcool en lamelles rectangulaires. Je n'ai d'abord eu par ce moyen, aussi bien pour le sel de strontium que pour les autres, qu'une masse épaisse, devenant dure et pulvérulente quand la quantité d'alcool augmentait, mais sans trace de cristallisation ; les résultats étaient les mêmes en partant d'acide pur saturé par de la strontiane pure. Cependant, après de nombreux insuccès, j'ai obtenu le xylonate de strontium sous la forme cristalline. Ayant précipité par l'alcool une solution du sel dont il s'agit, j'avais abandonné le tout dans mon laboratoire ; après quelques semaines, l'alcool s'évaporant, le xylonate entra de nouveau en solution et, soit qu'à un moment donné le liquide fût dans un état de concentration convenable, soit pour une autre raison, presque tout le sel se prit en cristaux. Le *xylonate de strontium* cristallisé a, suivant les auteurs déjà cités, la formule $(C^5 H^9 O^6)^2 St + 8\ 1/2\ H^2O$, lorsqu'il est simplement desséché entre des doubles de papier buvard, mais il leur a paru légèrement efflorescent et ne contiendrait plus que $6\ H^2O$ après dessiccation à l'air.

Parmi les sels d'alcaloïdes que j'ai préparés, le *xylonate de quinidine* et celui de *strychnine* cristallisent bien et sont très solubles ; celui de *cinchonine* est amorphe.

Je n'ai pu obtenir non plus l'*hydrazide xylonique*

cristallisée, peut-être à cause de son extrême solubilité dans les milieux où elle doit prendre naissance, par exemple, quand on chauffe au bain-marie bouillant, durant une heure, deux parties d'acide acétique à 50 % avec une partie de phénylhydrazine et une d'acide xylonique.

Les combinaisons les plus caractéristiques de l'acide xylonique sont donc celles qu'on obtient par l'union de son sel de cadmium avec le bromure ou le chlorure du même métal. On a vu un peu plus haut comment se prépare la première ; la seconde se précipite quand on mélange deux solutions de chlorure et de xylonate de cadmium.

Le *xylonobromure de cadmium* cristallise en aiguilles prismatiques diversement groupées, souvent en sphéro-cristaux, répondant à la formule

$$C^5H^9O^6 - Cd - Br + H^2O$$

	Trouvé	Calculé
Cadmium.	29,37	29,86
Brome	21,31	21,33

Quand on le porte brusquement vers 200° il éprouve une sorte de fusion, accompagnée presque aussitôt d'un dégagement de gaz ; par un chauffage progressif, en tube bouché ou à l'air, il perd de l'eau puis se décompose, au-dessous du rouge, en se boursoufflant à la façon du sulfocyanate de mercure (serpent de Pharaon).

Sa solubilité dans l'eau froide est très faible : dix centimètres cubes de solution saturée à + 22° et pesant 10 gr. 075, contiennent 0 gr. 1456 de xylonobromure, dosé à l'état de Ag Br. A la température de l'ébullition, il suffit de 7,5 à 8 parties d'eau pour le dissoudre. Il est tout à fait insoluble dans l'alcool absolu ; déjà celui à 50 % n'en dissout que des traces.

Le *xylonochlorure de cadmium* possède une composition analogue à celle du composé précédent

$$C^5H^9O^6 - Cd \quad Cl + H^2O$$

	Trouvé	Calculé
Cadmium	34,03	33,89
Chlore	10,80	10,74
Eau	5,45	5,44

et ses propriétés sont presque identiques, seulement sa fusion a lieu vers + 220° et sa solubilité dans l'eau est environ quatre fois plus grande : 0 gr. 5273 pour dix centimètres cubes à 22°. De plus, il se déshydrate complètement à + 125°, tandis que le xylonobromure ne perd son eau qu'avec difficulté, en se décomposant en partie.

Préparation et propriétés de l'acide trioxyglutarique du xylose. — C'est Wheeler et Tollens (8) qui ont réalisé d'abord la transformation du xylose en un acide bibasique à l'aide de l'acide azotique, mais ils regardèrent le sel de calcium peu soluble obtenu dans cette réaction, comme un mélange de trioxyglutarate et de trioxybutyrate dont ils ne réussirent pas à extraire l'acide trioxyglutarique pur. La connaissance de ce corps est due à Fischer (25).

Pour la préparation de l'acide, on chauffe, suivant la marche donnée par Kiliani pour l'oxydation de l'arabinose (*), une partie de xylose avec deux parties et demie d'acide azotique de densité 1,2 pendant huit heures, à + 40°; on évapore ensuite la solution dans une capsule de platine, au bain-marie, le plus rapidement possible et en remuant sans cesse, jusqu'à consistance sirupeuse. Afin de chasser autant que possible l'acide azotique, en redissout le résidu dans un peu d'eau et l'on évapore encore une fois. On dilue maintenant le sirop de 15 à 20 volumes d'eau et l'on

(*) Berichte d. d. chem. Gesells, 21, 3006.

fait bouillir avec de la craie, jusqu'à neutralisation. La solution jaune brunâtre, traitée au noir animal et filtrée chaude, dépose par un long repos, à la température ordinaire, la plus grande partie du trioxyglutarate de calcium sous forme d'une poudre cristalline jaune, dont on obtient une nouvelle quantité en concentrant l'eau-mère dans le vide. Trente grammes de xylose ont donné en tout 18 grammes de sel de calcium. Pour en retirer l'acide libre, on traite le sel pulvérisé par une solution étendue d'acide oxalique renfermant à peu près la quantité théorique ; le petit excès de cet acide est finalement précipité par du carbonate de chaux, et, après filtration, décoloration au noir et évaporation dans le vide à consistance de sirop, l'acide trioxyglutarique se prend en masse cristalline. On dissout celle-ci dans beaucoup d'acétone pure, à chaud ; on concentre, et l'acide se dépose en lames incolores allongées, ayant la composition $C^5H^8O^7$, quand on les déssèche dans le vide.

L'*acide* est extraordinairement soluble dans l'eau et l'alcool chaud et recristallise par l'évaporation de ces liquides. Dans l'acétone pure et chaude, il se dissout avec plus de difficulté ; insoluble dans le chloroforme et l'éther. Il fond à 145,5 (corr.) et se décompose à une plus haute température avec dégagement de gaz. Cet acide est optiquement *inactif*. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais donne un miroir d'argent quand on le chauffe avec du nitrate d'argent ammoniacal. Les solutions d'acide libre précipitent par l'acétate neutre de plomb et l'eau de baryte ; l'acétate de baryum y donne aussi un précipité, soluble dans un excès de réactif ; l'acétate d'argent ne donne de précipité qu'avec les sels neutres.

Le *sel de calcium* $C^5H^6O^7C_a$ qu'on obtient en saturant l'acide brut par la craie, reste dissous à la température de l'ébullition et ne se dépose qu'ensuite, par refroidis-

sement, mais si l'on part de l'acide pur, le trioxyglutarate de calcium se précipite immédiatement et la liqueur filtrée chaude en renferme à peine ; dans le premier cas, ce sont évidemment les impuretés qui agissent sur la solubilité du produit et l'on peut dire que le sel cristallisé pur est extrêmement peu soluble dans l'eau. Le *trioxyglutarate neutre de potassium* est au contraire très soluble et reste par évaporation de sa solution aqueuse concentrée, sous forme d'un sirop qui cristallise au bout de quelques jours. Essoré avec du papier et recristallisé dans très peu d'eau, il est en petites tables hexagonales, ou en prismes bien formés, de composition $C^5 H^6 O^7 K^2 + 2 H^2 O$, se déshydratant à + 130°.

Si l'on chauffe, au bain-marie, une solution de l'acide à 10 °/₀ avec de la phénylhydrazine, on commence, après environ 1/2 heure, à voir se déposer l'*hydrazide neutre*, en lamelles incolores, très peu solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Elles se ramollissent à 175° et se décomposent avec un vif dégagement de gaz quand on les porte brusquement vers 210°.

Maintenu quatre heures à l'ébullition, au réfrigérant ascendant avec 10 parties d'acide iodhydrique concentré et une demi-partie de phosphore rouge, l'acide trioxyglutarique se transforme, par réduction, en *acide glutarique* ordinaire.

$$CO.OH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO.OH$$

Ce qui démontre une fois de plus la présence d'une chaîne de carbone normale dans le xylose.

On remarquera que l'acide trioxyglutarique qui vient d'être décrit diffère nettement de son isomère retiré de l'arabinose, non seulement par son inactivité optique, mais aussi par son point de fusion et la composition de son sel potassique.

Transformation du xylose en furfurol

C'est une propriété commune aux pentoses (*) de se transformer en *furfurol* sous l'influence des déshydratants et en particulier des acides minéraux de moyenne concentration.

Cette transformation, représentée par l'équation

$$C^5H^{10}O^5 = C^5H^4O^2 + 3H^2O$$

dans laquelle le résidu $C^5H^4O^2$ prend la structure cyclique

```
CH—CH
||   ||
CH   C. COH
 \  /
  O
```

établie par les travaux de Limpricht, Baeyer, etc., a été obtenue par Wheeler et Tollens (8) avec le xylose. D'après la méthode de Stone, ces auteurs distillent une partie de sucre de bois avec 10 parties d'acide sulfurique à 25 °/₀, en chauffant au bain d'huile, tandis qu'à l'aide d'un entonnoir à robinet, adapté au col de la cornue, l'eau qui s'évapore est remplacée goutte à goutte, pour maintenir constante la concentration de l'acide. Il passe une solution aqueuse à peu près saturée de furfurol et fortement acide. On la sature avec de la craie, puis on la distille de nouveau,

(*) On appelle ainsi les glucoses renfermant cinq atomes de carbone ; l'arabinose $C^5H^{10}O^5$, par exemple.

avec l'appareil de Schlœsing, servant à doser l'ammoniaque ; tout le furfurol se rassemble dans les premières portions et s'en sépare en un liquide incolore et réfringent, d'odeur caractéristique, plus dense que l'eau, et qu'on recueille par décantation.

Il bout à 161° et se combine avec l'ammoniaque aqueuse en donnant de la furfuramide cristallisée, fondant à 117°

$$3\,C^5H^4O^2 + 2\,A_zH^3 = 3\,H^20 + C^{15}H^{12}A_z\,2O^3$$

Une goutte de sa solution aqueuse, chauffée doucement avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et une trace d'orcine, donne une liqueur violet-bleu. En un mot, il est identique avec le furfurol, isolé par Dœbereiner, en 1831 (*).

(*). Liebig's Annalen t. III, p. 141.

CHAPITRE V

Constitution et structure du xylose.

On a vu précédemment que le xylose, dont la composition centésimale répond à celle d'un hydrate de carbone $C^n H^{2n} O^n$, devait avoir pour formule $C^5 H^{10} O^5$; cela résultait de la détermination cryoscopique de son poids moléculaire. Dans la suite, cette formule s'est confirmée par la production de nombreux dérivés, particulièrement de l'iodure de méthylpropyle, qui montre les cinq atomes de carbone du xylose reliés en une chaîne normale.

$$\equiv C - \underset{\|}{C} - \underset{\|}{C} - \underset{\|}{C} - C \equiv$$

Comment les dix atomes d'hydrogène et les cinq d'oxygène se répartissent-ils sur ce squelette de carbone? C'est ce qu'il est facile d'établir, maintenant que toutes les propriétés chimiques du xylose sont connues.

Tout d'abord le *xylose possède un groupement aldéhydique* COH : son action réductrice sur la liqueur de Fehling, ses combinaisons avec la phénylhydrazine et l'acide cyanhydrique, sa facile transformation en xylite et surtout la production, par simple addition d'oxygène, d'un acide monobasique ayant même nombre d'atomes de carbone, en sont des preuves suffisantes.

De plus, *il renferme quatre oxydriles* — OH, puisqu'il fonctionne comme un alcool tétravalent vis-à-vis des acides et *l'un de ces oxhydriles appartient au groupement* CH^2 OH d'un *alcool primaire* se transformant en carboxyle quand on passe du xylose à l'acide trioxyglutarique.

Plaçant donc les groupements monoatomiques — CH et — CH^2OH aux seules places possibles, c'est-à-dire aux extrémités de la chaîne, il vient

$$CH^2OH - \underset{\|}{C} - \underset{\|}{C} - \underset{\|}{C} - COH$$

et, en raison des rapports qui unissent le xylose au gulose, on doit écrire le premier

$$CH^2\,OH - CH\,OH - CHOH - CHOH - COH.$$

Mais cette formule, dite de constitution, parce qu'elle met en évidence les diverses propriétés chimiques du xylose, est insuffisante pour en exprimer la structure intime, la disposition dans l'espace des atomes ou groupes d'atomes qui composent sa molécule chimique. Suivant les théories de Lebel et Van t'Hoff, il existe, en effet, huit isomères stéréochimiques ayant la constitution du xylose :

$$\text{I.}\quad CH^2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH \qquad \text{V.}\quad CH^2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH$$

$$\text{II.}\quad CH^2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH \qquad \text{VI.}\quad CH_2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{(xylose)}}{CH^2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH} \qquad \text{VII.}\quad \underset{\text{(arabinose ord.)}}{CH^2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COH}$$

$$\text{IV.}\quad CH^2OH-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH \qquad \text{VIII.}\quad \underset{\text{(ribose)}}{CH^2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COH}$$

Pour savoir lequel de ces isomères correspond au xylose, il suffit de connaître la structure des groupements *b*, *c* et *d* de la formule

$$\underset{a}{CH^2OH}—\underset{b}{CH\ OH}—\underset{c}{CH\ OH}—\underset{d}{CH\ OH}—\underset{e}{COH}$$

établie plus haut. En rendant semblables les deux groupements terminaux, soit par hydrogénation comme dans la xylite.

$$CH^2OH—CH\,OH—CH\,OH—CH\,OH—CH^2OH$$

soit par oxydation, comme dans l'acide trioxyglutarique.

$$CO\,OH—CH\,OH—CH\,OH—CH\,OH—CO\,OH$$

on annule leur influence réciproque sur le plan de la lumière polarisée, et on observe que *les dérivés obtenus sont optiquement inactifs*. On en conclut que le système *b, c, d* est symétrique, et l'on n'a plus qu'à décider entre les formules I, III et VI, la VIIIme étant celle du *ribose* (31). Cela est d'autant plus commode qu'on connaît parfaitement la structure du l-gulose

$$CH^2OH—\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\,-\overset{H}{\underset{OH}{C}}—COH$$

ne différant de celle du xylose que par la portion située à droite de la ligne pointillée, ainsi qu'il a été expliqué précédemment (voir : Action de l'acide cyanhydrique sur le xylose).

C'est donc la IIIme qui représente le xylose.

CHAPITRE VI

Recherche et dosage du xylose.

Recherche du xylose. — Comme on n'a jusqu'ici rencontré le xylose que parmi les produits d'hydrolyse des tissus végétaux, je prendrai ce cas pour exemple ; d'autres, qui pourraient survenir, s'y ramèneront aisément.

Ayant conduit l'hydrolyse comme s'il s'agissait de préparer du xylose, on sature presque exactement l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, puis on soumet la liqueur à l'action de la levûre, pour détruire les glucoses fermentescibles (dextrose, mannose et même galactose). Quand ce résultat est atteint, on précipite par un peu de sous-acétate de plomb dont on enlève l'excès, après filtration, par l'hydrogène sulfuré, puis on évapore la liqueur claire à consistance de sirop : celui-ci contient tout le sucre cherché. On en place une goutte sur une lame de verre avec une trace de xylose cristallisé et l'on recouvre d'une lamelle. En examinant cette préparation au microscope, le mieux entre deux nicols croisés, on observe si le xylose se dissout ou détermine la cristallisation du sirop.

Dans le premier cas, il n'y a pas de xylose ou seulement une petite proportion dont on ne peut démontrer la présence qu'en la transformant en xylonobromure de cadmium : on agite de temps en temps le mélange d'une partie du sirop, dissoute dans 5 à 10 fois son poids d'eau, avec une partie de brome ; après 48 heures, on chasse par ébullition le réactif non utilisé on sature de carbonate de cadmium et la solution brune, filtrée et concentrée, est additionnée peu à

peu de son volume d'alcool ; il s'en sépare, de suite ou au bout de quelques heures, des cristaux qu'on essore et recristallise dans l'eau chaude : ils sont très peu solubles, se boursoufflent considérablement quand on les chauffe et contiennent 21,33 °/₀ de brome ; ils caractérisent le xylose, puisque l'acide xylonique ne peut provenir que de ce sucre. Si l'on n'obtient pas ces cristaux, il faut, avant de conclure à l'absence du xylose, reprendre le mélange brut des sels cadmiques par l'alcool bouillant ; il se fait un précipité épais et noirâtre, et, sans doute à la faveur du grand excès de bromure de cadmium, le xylonate se dissout ; on décante la liqueur, qui peut abandonner lentement des cristaux de xylonobromure.

Dans le cas où la préparation microscopique cristallise, on amorce tout le sirop. Si le xylose est abondant, on n'éprouve aucune difficulté à le reconnaître ; s'il n'existe qu'en petite quantité, on essore les cristaux sur une plaque poreuse. Pour les purifier, on les délaye ensuite dans un peu d'alcool et on les égoutte de nouveau sur la plaque ; on recommence au besoin cette petite opération. Il faut maintenant s'assurer qu'on a bien affaire à du xylose. On en chauffe *doucement* quelques milligrammes avec 3 ou 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et une trace d'orcine ; si le liquide se colore en violet-bleu, on est en présence d'un pentose, la coloration étant rouge-orangé avec les glucoses en C^6, ainsi que je l'ai observé (23). Il ne reste plus qu'à différencier le xylose de l'arabinose au moyen du xylonobromure de cadmium, préparation qui réussit encore avec moins de 0 gr. 05 de xylose (*).

(*) On oxyde alors par l'eau de brome dans la proportion d'un centimètre cube par 0,025 de sucre ; on concentre la solution des sels cadmiques dans un verre de montre, avant d'ajouter l'alcool.

Quant à la recherche du xylose par la phénylhydrasine, je dois faire les observations suivantes : 1° la xyloshydrazone, qui seule est caractéristique, est beaucoup trop soluble pour que sa production soit tentée en présence d'autres sucres ; 2° la xylosazone, qui cristallise magnifiquement quand elle est pure, est très difficile à obtenir avec son aspect et son point de fusion lorsqu'elle est mélangée avec des hexosazones, malgré sa solubilité spéciale dans l'alcool méthylique ; elle est impurifiable si elle renferme de l'arabinosazone (*).

Ce qu'il y a de mieux à faire, quand on en emploie la plénylhydrazine pour la recherche du xylose dans un sirop, c'est de pulvériser le mélange des osazones après l'avoir desséché soigneusement et de le traiter par trois ou quatre parties d'alcool méthylique froid ; en filtrant, les hexosazones restent sur le filtre, tandis que les pentosazones passent presque seules. On précipite par l'eau, et l'on recristallise dans l'alcool ordinaire légèrement étendu. Les pertes sont assez grandes, mais on arrive quelquefois à un produit passable : c'est ainsi que j'ai séparé de la xylosazone bien cristallisée et fondant à + 165°, d'un sirop qui provenait de l'hydrolyse du bois de *Cycas siamensis.* Au lieu d'alcool méthylique, on peut employer l'eau bouillante, dans laquelle les pentosazones sont assez solubles, mais cela est moins commode et moins exact.

Dosage du xylose. — Dans les cas assez rares où le xylose contenu dans une solution agit seul dans la lumière polarisée, l'emploi du polarimètre est tout indiqué pour son dosage ; s'il est le seul corps réducteur, on peut se servir de la liqueur de Fehling, en retenant que le xylose possède un pouvoir réducteur un peu plus fort que le glucose ou le sucre interverti.

(*) La xylosazone est dextrogyre tandis que l'arabinosazone est inactive.

En employant des solutions sucrées à un demi pour cent, et dix centimètres cubes de liqueur cupro-potassique (formule Pasteur) étendus de quatre fois leur volume d'eau, j'ai observé qu'une quantité de liqueur cuprique équivalant à 100 de sucre interverti ou à 96,11 de dextrose, correspondait à 94,84 de xylose.

J'ajouterai, cependant, que Koch (3) accorde au glucose le même pouvoir réducteur qu'au xylose et que Hébert (13) indique que 10 cent. cubes de liqueur de Fehling sont réduits par 45 milligr. 4 de xylose ou 43 milligr. de sucre interverti, mais d'autre part, Stone (18) a trouvé, en employant la méthode pondérale de Soxhlet, qu'un milligramme de xylose

en solution à	1 pour cent	précipite		$1^{mm}864$	de cuivre
»	3/4	»	»	$1^{mm}841$	»
»	1/2	»	»	$1^{mm}900$	»
»	1/4	»	»	$1^{mm}959$	»

soit de 1^{mm} 86 à 1^{mm} 96 de cuivre, tandis que dans les mêmes conditions le glucose n'en précipite que 1^{mm} 8 à 1^{mm} 9.

Quand le xylose est mélangé à d'autres sucres, comme dans le sirop d'hydrolyse de certains tissus végétaux, il devient très difficile à doser, surtout en raison des produits dextriniformes qui sont toujours présents et qui ôtent toute certitude dans la détermination des pouvoirs réducteur et rotatoire. On pourra tenter de détruire les sucres fermentescibles par la levûre de bière ou bien distiller le sirop avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,06 et doser le furfurol formé à l'état de furfuramide ou de phénylhydrazone, suivant la méthode de Günther et Tollens (19), perfectionnée par G. de Chalmot et Tollens (20), par Stone (29) ou par Günther, de Chalmot et Tollens (31).

Le xylose donne environ 50 % de furfurol, tandis que les hexoses n'en dégagent que des traces, mais comme

l'arabinose se conduit de même que le xylose, que, d'autre part, le rhamnose et le fucose fournissent des quantités considérables de méthylfurfurol, que la méthode analytique ne distingue pas du furfurol, ordinaire, et qu'enfin, la présence de substances en apparence inertes modifient les rendements dans des proportions énormes, on devra se tenir en garde contre cette méthode qui, dans les meilleures conditions, donne des résuttats irréguliers. Il pourrait être avantageux, dans de tels cas, de recourir à la transformation du xylose en xylonobromure de cadmium, faite dans les mêmes conditions sur le produit examiné et sur un mélange synthétique s'en rapprochant autant que possible ; les résultats quantitatifs ne seront guère plus exacts que ceux obtenus par les autres méthodes, mais ils ne laisseront aucun doute sur la nature du corps dosé.

Appendice

Physiologie du Xylose

Par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques, le xylose se rapproche étroitement des glucoses. Comme eux aussi il possède une saveur sucrée, plus forte même que celle du dextrose et qui n'est pas accompagnée de l'arrière-goût désagréable qu'on retrouve dans ce dernier, obtenu par saccharification de la fécule.

Par contre, il diffère essentiellement de la plupart des corps de ce groupe par la manière dont la levûre alcoolique se comporte à son égard. La transformation du dextrose en alcool et gaz carbonique sous l'influence de divers *saccharomyces* est connue depuis longtemps. Dumas et Boulay (1828) l'ont exprimée par l'équation suivante :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\ CO^2 + 2\ C^2H^6O$$

qui se réalise pour 95 centièmes environ du sucre employé. Depuis, Fischer a fait la remarque que tous les sucres réducteurs ayant pour formule $C^3H^6O^3$ ou un multiple de cette formule pouvaient subir la même transformation, tandis que tous ceux dont le nombre d'atomes de carbone n'était pas divisible exactement par 3 restaient inaltérés. (*)

Le sucre de bois vérifie cette remarque; il n'est pas fermentescible, pas plus que l'arabinose $C\ H^{10}O^5$, le perséose

(*) En réalité, le sorbose ($C6\ H^{12}O6$) et un nonose ($C^9H^{18}O^9$) n'ont pas encore subi la fermentation alcoolique.

$C^7H^{14}O^7$, etc. Mes propres expériences confirment sur ce point celles de Thomsen (2), de Koch (3) et de Stone (18). Une solution de xylose, additionnée de substances nutritives et de levûre de bière, ne dégage pas plus de gaz carbonique qu'un mélange témoin, privé de xylose. Ce résultat n'est pas modifié par l'addition d'une certaine quantité de sucre fermentescible (dextrose), comme il arrive pour le galactose, d'après Bourquelot (*).

On pouvait se demander, après cela, si un organisme plus compliqué que la cellule de levûre s'accommoderait mieux du xylose, si l'homme, par exemple, trouverait en lui un aliment. Ayant eu, un des premiers, la disposition d'une quantité notable de xylose, j'avais commencé quelques expériences à ce sujet : elles m'ont démontré qu'une forte proportion du sucre ingéré passe dans les urines. Je me proposais de les poursuivre, de rechercher si les herbervivores, dans l'alimentation desquels entre une grande quantité de xylane, utilisent le xylose autrement que les carnivores, quand des physiologistes étrangers s'emparèrent de la question. Ils n'en ont tiré que peu de résultats.

Ebstein (46), dont les recherches ont été entreprises en vue de l'alimentation des diabétiques, conclue que le xylose n'est pas assimilé, même quand il n'est qu'en très petite quantité, et qu'il peut être reconnu dans l'urine une à deux heures après l'administration de 0 gramme 5. Ceci est vrai, aussi bien pour les personnes bien portantes que pour celles atteintes de glycosurie. L'une reçut 25 grammes de xylose ; dans les premières vingt-quatre heures, 9 grammes 5 furent retrouvés dans l'urine et l'excrétion continua les deux jours suivants.

Plus récemment, Cremer (54), voulant savoir si

(*) Journal de Pharm. et de Chim. (5) 18, 367 (1888).

l'ingestion des pentoses est susceptible d'augmenter la provision de glycogène, fit avaler en une seule fois, 10 grammes 15 de xylose à un poulet qui avait jeuné deux jours. Après 12 heures l'animal fut sacrifié; son foie renfermait 0 gramme 843 de glycogène, proportion relativement élevée, mais cette unique expérience étant en désaccord avec quelques autres qu'il a faites en se servant d'arabinose, Cremer admet que l'influence des pentoses sur l'augmentation du glycogène est sensiblement nulle.

Dans une de mes expériences, le xylose est apparu dans l'urine une demi-heure après l'injection de 5 gr. de ce sucre, dissous dans 100 grammes d'eau. En dosant de temps en temps le xylose excrété, j'ai obtenu les résultats qui suivent;

TEMPS	Volume de l'urine émise	Déviation polarimétrique pr 1 = 22cent	Xylose pour cent	Xylose en poi s absolu	Xylose total
De 9 h. 1/2 à 10 h.	37 cc³	0°04'	0,166	0,062	
De 10 h. à 10 h. 1/2	69	0°10'	0,416	0,292	Pr le polarimètre = 2,3
De 10 h. 1/2 à 11 h.	82	0°12'	0,499	0,413	Pr liq. de Fehling = 1,8
De 11 h. à 11 h. 1/2	71	0°12'	0,499	0,358	
De 11 h. 1/2 à 1 h.	142	0°10'	0,416	0,596	
De 1 h. à 2 h. 1/2	274	0°04'	0,166	0,460	
De 2 h. 1/2 à 4 h. 1/2	196	0°02'	0,083	0,165	
De 4 h. 1/2 à 6 h. 1/2	170	0°oo	0,000	0,000	

Ces chiffres ne doivent pas être regardés comme absolus, car il est impossible, malgré tous les soins, de doser exactement de si petites quantités de xylose contenues dans l'urine, mais leur allure générale présente un certain intérêt. Elle tend à établir que le xylose est retenu momentanément par quelque organe, l'abandonnant ensuite peu à peu. Si l'on songe, en effet, à la

rapidité avec laquelle le xylose apparaît dans l'urine, on devrait le voir éliminé rapidement; il n'en est pas ainsi, et l'urine en contient longtemps une proportion à peu près constante, jusqu'à la fin de l'excrétion, dont la durée est en rapport avec le poids du sucre ingéré. D'autre part, une fraction importante, plus de la moitié du xylose, disparaît. J'ai pensé la retrouver dans l'urine, sinon en totalité, du moins en partie, à l'état d'acide xylonique ; les résultats ont été négatifs.

Un fait assez curieux est à noter ici : l'urine qui contient du xylose (ou de l'arabinose), par suite de l'administration interne de ce sucre, ne réduit pas le réactif cupro-potassique de la même manière que l'urine des diabétiques ordinaires, qui contient du dextrose : la réduction est plus lente et se manifeste tout à coup par l'apparition d'un précipité colloïdal verdâtre, devenant vite jaune, puis orangé sale. Dans quelques cas, en poursuivant l'ébullition, surtout s'il y a un grand excès de réactif, l'oxydule de cuivre se rassemble en partie. Ce phénomène ne paraît pas imputable à la production dans l'organisme, d'un dérivé quelconque du xylose, car une simple solution de ce sucre dans l'urine normale se conduit comme je viens de le décrire, quand on la chauffe avec la liqueur de Fehling ; cependant, avec une solution aqueuse, la réaction est régulière et semblable à celle du dextrose.

C'est probablement à la présence d'un pentose que certaines urines sucrées doivent une réaction analogue, et non à d'autres causes, comme on l'a imaginé jusqu'ici ; ceci est d'autant plus vraisemblable que certains aliments végétaux renferment des gommes à pentoses et que Salkowski et Jastrowitz (47) (48) ont obtenu d'une urine, une osazone dont les propriétés et la composition se rapprochaient de celle du xylose.

En résumé, s'il reste encore beaucoup à faire dans l'étude physiologique du xylose, il apparaît déjà que ce sucre n'est pas toxique et que son usage, temporaire du moins, est tout-à-fait inoffensif. On peut donc espérer que l'énorme proportion de gomme de bois que l'industrie de la cellulose rejette tous les jours sera tôt ou tard transformée en xylose, et qu'on pourra se servir avantageusement de ce corps infermentescible pour la préparation pharmaceutique des conserves sucrées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Poumarède et Figuier. — Mémoire sur le ligneux et sur les produits qui l'accompagnent dans le bois (1846). Comptes-Rendus, **23**, 918.

(2) Th. Thomsen. — Recherches sur la composition des bois (1879). Journ. für prakt. Chem. **19**, 146-168.

(3) Friederich Koch. — Expériences sur la gomme de bois et sur sa répartition dans le règne végétal (1886). Pharmaceutische Zeitsch. für Russland, **25**, 619-626, 635-641, 651-657, 667-673, 683-689, 699-701, 715-721, 731-737, 747-754, 763-770.

(4) Bauer. — Sur la matière sucrée fournie par le mucilage des graines de Psyllium 1888. Liebig's Annalen, **248**, 140-144.

(5) Stone et Tollens. — Sur la formation du furfurol et la non-production de l'acide lévulique avec l'arabinose ; formation du furfurol comme réaction de l'arabinose (sucre de bois et analogues) formation d'arabinose et de xylose avec les drèches de brasserie (1888). Liebig's Annalen, **249**, 227-245.

(6) B. Tollens, F. Mayer et H. Wheeler. — Sur l'estimation du poids moléculaire de l'arabinose et du xylose (sucre de bois), par la méthode cryoscopique de Raoult (1888). Berichte d. d. chem. Gesells., **21**, 3508-3510.

(7) H. Wheeler et B. Tollens. — Sur le xylose (sucre de bois) et la gomme de bois (1889). Ber. d. d. chem. Gesells., **22**, 1046.

(8) H. Wheeler et B. Tollens. — Sur le xylose ou sucre de bois, un deuxième pentaglucose (1889). Liebig's Annalen, **254**, 304-320.

(9) H. Wheeler et B. Tollens. — Recherches sur la gomme de bois (1889). Liebig's Annalen, **254**, 320-333.

(10) E. W. Allen et B. Tollens. — Note sur le xylose et la gomme de bois de la paille et autres matières (1890). Berichte d. d. chem. Gesells, **23**, 137.

(11) E. Parcus et B. Tollens. — Sur la plus grande ou plus petite rotation (multirotation, birotation ou semirotation) des sucres (1890). Liebig's, Annalen, **257**, 160-178.

(12) A. Günther et B. Tollens. — Sur l'estimation quantitative du furfurol et des pentaglucoses, 1890. Berichte d. d. chem. Gesells, **23**, 1751-1752.
(13) A. Hébert. — Etude de la paille, nouvelle méthode d'analyse, 1890. Annales agronomiques, **16**, 358-371.
(14) Berthelot et Matignon. — Recherches sur quelques principes sucrés, 1890. Comptes Rendus, **111**, 11-14.
(15) E. Fischer et R. Stahel. — Note sur quelques acides du groupe des sucres, 1890. Berichte d. d. chem. Gesells, **23**, 2625-2628.
(16) E. W. Allen et B. Tollens. — Sur le sucre de bois (xylose) et la gomme de bois (xylane), 1890. Liebig's Annalen, **260**, 289-306.
(17) E. W. Allen et B. Tollens. — Sur l'acide xylonique, 1890. Liebig's Annalen, **260**, 306-314.
(18) W. E. Stone. — Sur la connaissance des pentaglucoses, 1890. Berichte d. d. chem. Gesells., **23**, 3791-3798.
(19) E. Fischer et R. Stahel. — Sur la connaissance du xylose, 1891. Berichte d.d. chem. Gesells., **24**, 528-538.
(20) G. de Chalmot et B. Tollens. — Sur le dosage des pentaglucoses dans les végétaux, 1891. Berichte d. d. chem. Gesells., **24**, 694-695.
(21) G. Bertrand. — Recherches sur quelques dérivés du xylose, 1891. Bull. Soc. chim. (5), **5**, 546 et 554-557.
(22) G. Bertrand. — Sur la constitution de la xylite et du xylose, 1891. Bull. Soc. chim. (3), **5**, 740-742.
Page 554, 3e ligne à partir du bas, lire : *hêtre*, au lieu de *pin*.
(23) G. Bertrand. — Sur quelques réactions colorées des hydrates de carbone, 1891. Bull. Soc. Chim. (3), **5**, 932, et **6**, 259-261.
(24) E. W. Stone et D. Lotz. — Sur le xylose des épis de maïs, 1891. Berichte d.d. chem. Gesells., **24**, 1657-1658.
(25) E. Fischer. — Sur la configuration du glucose et de ses isomères, 1891. Berichte d. d. chem. Gesells., **24**, 1836-1845.
(26) B. Tollens. — Réaction du xylose et de l'arabinose, 1891. Bull. Soc. chim. (3), **6**, 161-162.
(27) G. Bertrand. — Réponse à M. Tollens, 1891. Bull. Soc. chim. (3), **6**.
(28) E. Schulze. — Composition chimique de la membrane cellulaire des plantes, 1891. Berichte d. d. chem. Gesells., **24**, 2277-2287.
(29) E. W. Stone. — Sur le dosage des pentoses dans les végétaux, 1891. Berichte d.d. chem. Gesells., **24**, 3019-3021.
(30) A. Voswinkel. — Rencontre de gommes donnant du xylose, 1891. Chem. Centr. II, 655. Pharm. Contralhalle, **32** ou **36**, 505-507.

(31) A Günther, G. de Chalmot et B. Tollens. — Dosage du furfurol et des pentoses,1891. Berichte d.d. chem. Gesells., **24**, 3575-3585.

(32) E. Fischer et O. Piloty. — Sur un nouvel acide en C^5 et le second acide trioxyglutarique inactif,1891. Berichte d. d. chem. Gesells., **24**, 4214-4225.

C'est l'acide ribonique et l'acide bibasique correspondant.

(33) W. E. Stone. — Digestibilité des hydrates de carbone à pentoses, 1892. American. Chem. J., **14**, 9-4. Berichte d. d. chem. Gesells. **25**, 563-566.

(34) C. Schulze et B. Tollens. — Sur le xylose et ses propriétés optiques,1892. Liebig's Annalen, **271**, 40-46.

(35) C. Schulze et B. Tollens. — Sur la disparition de la multirotation des sucres en solution ammoniacale,1892. Liebig's Annalen, **271**, 49-54.

(36) C. Schulze et B. Tollens — Sur les pentosanes (gomme de bois, xylane, arabane) des fibres végétales ligneuses, 1892. Liebig's Annalen, **271**, 55-60.

(37) C. Schulze et B. Tollens. — Sur le xylose du mucilage de graines de coing et du luffa (*), 1892. Liebig's Annalen, **271**, 60-61.

(38) F. Stohmann et H. Langbein. — Thermochimie des hydrates de carbone, 1892. Journ. f. pr. Chem., **45**, 305-356.

(39) E. Winterstein. — Sur l'amyloïde végétal, 1892. Berichte d. d. chem. Gesells., **25**, 1237-1241.

(40) G. Bertrand.— Sur la composition immédiate des tissus végétaux, 1892. Comptes Rendus, **114**, 1492-1494.

(41) G. Bertrand. — Note sur les tissus lignifiés,1892. Bull. Soc. chim. (3), **7**, 468-469.

Page 469, ligne 15, lire : *oxalique* au lieu de malique.

(42) G. Bertrand. — Déterminaison spécifique du xylose, 1892. Bull. Soc. chim. (3), **7**, 449-502.

Page 500, ligne 4 : *lire* 95°, *au lieu de* 90°.
» » » 15 : » la chaleur, *au lieu de* sa chaleur.
» » » 19 : » 166°, *au lieu de* 161°
» 501, » 10 : » 98,7 *au lieu de* 109,6.
» 502, » 30 : » glucoses *au lieu de* glycose.

(43) B. Tollens et autres. — Hydrate de carbone, 1892. Landw. Versuchs. Stat, **39**, 401-453.

(44) W. Hoffmeister. — La gomme de cellulose, 1892. Landw. Versuchs. Stat. **39**, 461-468.

(*) Courge-éponge.

(45) A Hébert. — Sur la présence dans diverses plantes d'une gomme donnant de la xylose par saccharification, 1892. Annales agronomiques, **18**, 261-267.

(46) W. Ebstein. — Action physiologique des pentoses, 1892. Virchow's Archiv., **129**, 401-412.

(47) E. Salkowski et M. Jastrowitz. — Sur une espèce de sucre non encore observée dans l'urine, 1892. Centralbl. f. d. medecin. Wiss. **19**.

(48) E. Salkowski.— Sur la présence des pentaglucoses (pentoses) dans l'urine, 1892. Centralbl. f. d. médicin. Wiss. **32**.

(49) C. Councler. — Saccharification de la gomme de bois par l'acide chlorhydrique,1892. Chem. Ztg., n° 92, 1719.

(50) E. R. Flint et B. Tollens. — Sur le dosage des pentosanes et des pentoses contenus dans les végétaux, par distillation avec l'acide chlorhydrique et dosage pondéral du furfurol formé (1892). Berichte d.d. chem. Gesells., **25**, 2912-2917.

(51) E. Winterstein. — Sur l'amyloïde végétal, 1893. Zeit, physiolog. chem. **17**, 353-380.

(52) E. Winterstein. — Sur une substance parente de la gomme de bois, 1893. Zeit. physiolog. chem. **17**, 381-390.

(53) G. de Chalmot. — Penteses solubles dans les plantes, 1893. American chem. J. **15**, 21-28.

(54) Max Cremer. — Sur les transformations de quelques sucres dans l'organisme animal, 1893. Zeitschrift für Biologie, **29**, 484-553.

Vu, bon à imprimer :
Le President de la Thèse,
JUNGFLEISCH.

Vu *Le Directeur de l'Ecole,*
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

Lille. — Typ. & Lith. Le Bigot frères, Rue Nationale, 68.